

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭58—103531

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 J 7/02

識別記号  
CFG

庁内整理番号  
7415—4F

⑬ 公開 昭和58年(1983)6月20日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ ポリイミドフィルムをエッチングする方法

⑮ 特 願 昭57—208724

⑯ 出 願 昭57(1982)11月30日

優先権主張 ⑰ 1981年12月3日 ⑱ 米国(US)  
⑲ 327060

⑳ 発 明 者 ジョン・アンソニー・クルーズ  
アメリカ合衆国オハイオ州4322  
0 コロンブス・マツコイ・ロー  
ド1614

㉑ 発 明 者 クリストファー・マイケル・ホ

ウキンス

アメリカ合衆国オハイオ州4311  
5 クラークスバーグ・ステイト  
ルート138 15705

㉒ 出 願 人 イー・アイ・デュポン・デ・ニ  
モアス・アンド・カンパニー  
アメリカ合衆国デラウェア州ウ  
イルミントン・マーケットスト  
リート1007

㉓ 代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

明 細 書

1 発明の名称

ポリイミドフィルムをエッチングする方法

2 特許請求の範囲

1 ポリイミド材料の表面をエッチングする方  
法にして、該表面をエタノール、n-プロパノール、  
イソプロパノールまたはこれらのアルコール  
の組み合わせから成る群から選ばれたアルコールの  
45乃至98重量%水溶液と接触させることから  
成り、該溶液が更に0.05乃至50重量%の塩基  
性化合物を含有し、フィルムと溶液との接触時間  
および溶液の温度は望まれるエッチングの速度お  
よび粗度に相互依存することを特徴とする方法。

2 アルコールが75乃至85重量%の濃度で  
溶液中に存在する特許請求の範囲第1項記載の方  
法。

3 アルコールが約80%の濃度で溶液中に存

在する特許請求の範囲第1項記載の方法。

4 塩基性化合物がアルカリ金属水酸化物、ア  
ンモニウム水酸化物および四級アンモニウム水酸  
化物から成る群から選ばれた特許請求の範囲第1  
項記載の方法。

5 塩基性化合物がKOHである特許請求の範  
囲第1項記載の方法。

6 塩基性化合物がNaOHである特許請求の  
範囲第1項記載の方法。

3 発明の詳細な説明

本発明はポリイミドフィルムのエッチングに関  
する。更に特定のには、本発明は、塩基性エッチ  
ング成分およびエチルアルコール、プロピルアル  
コールまたはエチルおよびプロピルアルコールの  
組み合わせたものを含有する水溶液を用いることに  
よつてポリイミドフィルムを高速エッチングする  
方法である。

ポリイミド材料の表面エツチング処理はよく知られている。例えば、ポリイミドフィルムの表面が、高沸点グリコールまたはグリコールエーテル中の水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム溶液でフィルムの表面を処理することによつて、エツチングされ或いはつや消しを行ない得ることは公知である。ポリイミドフィルムをエツチングするための別の公知の方法は、フィルムを塩基性化合物およびエチレンジアミンの水溶液に曝し、後者がその飽和点より過剰の量だけ存在することから成る。

ポリイミドフィルムをエツチングするための別の更に複雑な方法は、フィルムを100乃至400センチポアズの粘度を25℃で有するホトレジストイソプレンドイマーの薄層でコーティングし、この薄層を熱源に曝し、それによつて層を硬化させ、フィルムを第二の同様のホトレジストイソプ

りも約400倍までも速くポリイミド材料をエツチングすることが発見された。対照的に、塩基性化合物を含有するメタノール水溶液がこのエツチング速度増加を示されないことも見出された。更に、下記に詳述する如く、本発明は、電子回路製作の分野で非常に重要なパラメーターである、そのようなプロセスのエツチング率(etch factor)を低下させる。

更に特定のには、本発明は、ポリイミド材料の表面をエツチングする方法にして、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノールまたはこれらのアルコールの組み合わせから成る群から選ばれたアルコールの45-98重量%水溶液に該表面を接触せしめ、ここで該溶液は更に0.05乃至5.0重量%の塩基性化合物を含有し、フィルムとの接触時間および溶液の温度は、望まれるエツチングの速度および程度に相互に依存する

レンドイマーの層でコーティングして再び熱硬化させ、両方のホトレジスト層を現像してその予め選択された圧分を除去して、保護されていないポリイミドの相当する部分を残し、そしてホトレジスト層でコーティングされたポリイミドをヒドラゾン浴に浸して、ポリイミドの未保護部分をエツチングし去ることから成る。

ポリイミドフィルムをエツチングするための更に直接的な方法は、リンゼー(Lindsey)の米国特許第3,361,589号に開示されている。この方法は、塩基性化合物および/またはいずれかの低級アルコールの水溶液でフィルムを処理することから成る。

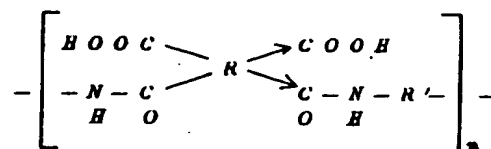
本発明において、塩基性化合物を含有する、エタノールもしくはプロピルアルコールの何れか、或いはエタノールおよびプロピルアルコールの組み合わせの水溶液が、アルコールを含まない塩基性水溶液よ

ことから成る方法である。

第1図は、本発明の溶液中のアルコール濃度の変化が如何にエツチング速度に影響するかを图示するものである。

第2図は、本発明の溶液中のエタノール濃度の変化が如何にエツチング率に影響するかを图示するものである。

本発明の方法に従つて処理すべきポリイミド材料は、一般にはフィルムの形であるが、下記式



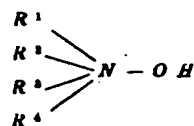
式中、矢印は異性を意味し、Rは少なくとも2個の炭素原子を含有する有機の四価の基であり、各ポリアミド酸単位の2より多くないカルボニル基は該四価基の何れか1つ

の炭素原子に結合し、 $R'$  は少なくとも2個の炭素原子を含有する二価の基であり、隣り合うポリアミド酸化単位のアミド基は各々該二価基の離れた炭素原子に結合し、そして $n$ はポリアミド酸に少なくとも0.1の固有粘度を提供するに十分な正の整数である、

を有するポリアミド酸の如何なるポリイミドをも含む。そのようなポリイミドの典型は、*E. I. du Pont de Nemours and Company, Inc.* (以下デュポン社という)が販売している「カプトン(Kapton)」ポリイミドフィルムである、このフィルムはピロメリチン酸二無水物および4,4'-ジアミノ-ジフェニルエーテルから作られ、60,000乃至250,000の範囲の平均分子量を有する。上記のポリイミドおよびその製造法は、*Edwards* の米国特許第3,1

79,614号に完全に記載されている。

本発明のエッチング処理は、ポリイミド材料を、塩基性化合物をも含有するエタノールおよび/またはプロパノールの水溶液と接触させることから成る。幾つかの好適な塩基性化合物は、リンセーによつて米国特許第3,361,589号で明らかにされている。特定のには、これらのものは(1)ナトリウム、カリウム、リチウム、ルビジウムおよびセシウムを含むアルカリ金属の炭酸塩、水酸化物、シアン化物、ホウ酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩、亜硫酸塩、硫酸塩または珪酸塩；(2)アンモニアの炭酸塩、水酸化物、シアン化物、ホウ酸塩、または硫酸塩；(3)アルカリ金属のアルコキシドおよび(4)下記の一般式



式中、 $R^1$  および  $R^2$  は1乃至4個の炭素から成る同種<sup>(または異種)</sup>のアルキル基であり、 $R^3$  は1乃至18個の炭素から成るアルキルまたは1乃至18個の炭素から成るアルケニルであり、 $R^4$  は1乃至18個の炭素から成るアルキル、1乃至18個の炭素から成るアルケニル、フェニル、アルキル部分が1乃至18個の炭素を有するアルキルフェニル、ベンジルまたはアルキル部分が1乃至18個の炭素を有するアルキルベンジルである、を有する四級アンモニウム水酸化物である。しかし、好ましい塩基性化合物は、ナトリウム、カリウム、リチウム、ルビジウムおよびセシウムを含むアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウムおよび上記の四級アンモニウム水酸化物である。

塩基性化合物の濃度は、塩基性化合物がエッチングの責任を有する成分なので、選ばれるエッチ

ングの速度および程度で決定される。一般的に言つて、この濃度は溶液の約0.05乃至5.0重量%の範囲とすることができる。

低くべきことに、溶液が上記の如き塩基性化合物および適正な濃度のエタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノールまたはこれらのものの何らかの組合せのものの両方を含有する時は、この溶液がポリイミド材料の表面をエッチングする速度は約400倍にまで増加される。溶液中のアルコールの濃度は溶液の約4.5乃至98重量%の範囲とすることができる。実施例1のグラフから導かれたグラフである第1図によつて明らかであるように、約4.5%より低いアルコール濃度または約98%より高い濃度では、目に見えるほどのエッチング速度の増加はもたらされない。第1図は、また、更に好ましいアルコール濃度は7.5乃至85%であるが、一方、最も好ましい濃度は約

80%であることも示している。

上記の如くアルコールを加えることによつて  
(エ)  
「エツチング率」として知られているパラメーター  
が実質的に改善されることの発見もまた驚くべき  
ことである。エツチング率は、電子回路製造業界  
でよく知られているが、ポリイミド材料の表面に  
垂直な方向に起るエツチングの度合に対するポリ  
イミド材料内で側方に起るエツチングの度合の割  
度であり、一般に、材料内側方対材料表面垂直の  
比として表現される。従つて、エツチング率が小  
さいほど、エツチング工程は整い、即ち、ポリイ  
ミド材料内で起る側方エツチングがより少なくな  
る。第2図は実施例2のデータから導かれるグラ  
フであるが、本発明のエツチング溶液から生ずる  
エツチング率の改善が証明されている。

本分野に熟達した人には、これまでは製造する  
のが困難であつた生成物である、寸法的に薄いポ

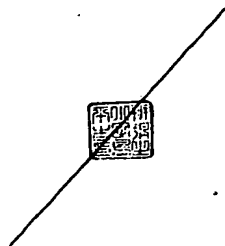
リイミドフィルムに到達する目的で、厚いポリイ  
ミドフィルムの表面を完全にエツチングするのに  
本発明を使用し得ることは明白であらう。本発明  
のそのような応用は実施例4に示される。

更に、本発明のエツチング速度が温度に依存し、  
エツチング速度がエツチング溶液の温度の上昇と  
ともに増加することは、本分野に熟達した人には  
明白であらう。同様に、ポリイミド材料とエツチ  
ング溶液との間に要求される接触時間は望まれる  
エツチングの程度に依存する。従つて、エツチン  
グ溶液の温度は0℃乃至80℃の間のどこにする  
こともでき、ポリイミド材料とエツチング溶液と  
の間に要求される接触時間も同様に0.01分以上  
のどこにおくこともできる。

#### 実施例 1

200H「カプトン」ポリイミドフィルム(テ  
ュボン社)の試料を、秤量し、厚さを測定した後、

下記の第1表列記の如く種々の量のエタノールおよび  
プロピルアルコールを含有する29℃の0.1N  
KOH水溶液に各々浸漬させた。溶液中で或る既  
知時間の後、試料を取り出し、すすぎ、そして重  
量減少を測定し、毎分の重量減少%としてエツチ  
ング速度Kを計算した。照査標準の目的で、0.1  
N KOHのエツチング速度は約.0025%/分と測定した。第1図は次のデータを図示したも  
のである：



第 1 表	
アルコールの重量%*	K (%/分)
エタノール	
40.0	0.006
60.0	0.024
80.0	0.056
100.0	0.028
n-プロパノール	
40.0	0.012
60.0	0.020
80.0	0.178
100.0	0.000
イソプロパノール	
40.0	0.014
60.0	0.070
80.0	0.387
100.0	0.000

\* アルコールの% (重量%) は、水酸化カリウムを溶かし希釈するのに用いたアルコール/水組成を決わす。固体水酸化カリウム中の水のせいで小さな補正が必要で、即ち、列記したアルコール重量% から0.1% を差し引く必要がある。

#### 比較例

実施例1で用いた手順を、エタノールまたはプロパノールのかわりに20乃至100重量%の純度の濃度でメタノールを用いてくり返した所、エツチング速度に全く増加が起らないことが見出された。

#### 実施例 2

本発明の溶液に溶けないバリアーテープをパンチして穴を明け、200H「カプトン」ポリイミドフィルム $2.54\text{cm}$  (1インチ)  $\times$   $1.02\text{cm}$  (4インチ) の細片の上へ固く圧着した。このフ

イルムを、下表に示す如きエタノールおよび水の種々の濃度のものの中の29℃の1.0N KOH溶液の中へ浸し、溶液から取り出し、すすいで、100℃で30分間乾燥させた。垂直方向のエツチングの量は厚さの損失として測定し、側方のエツチングの量、即ちフィルムを通して側方に穴の壁から起るエツチングの量は、モデル8Cニコンシャドウグラフ (Nikon Shadowgraph) を用いて測定した。下の第2表に示される如く、エツチング率は側方エツチング対垂直エツチングの比として列記されており、結果は第2図に図示してある。



第 2 表

エタノール (wt.%)	垂直エツチング (ミル)	側方エツチング (ミル)	エツチン 率
0 (H <sub>2</sub> O/KOH)	0.38	51.0	134
20	0.28	14.3	51
40	1.05	43.2	41
60	1.02	21.2	20.8
80	0.94	9.3	9.9.9
100	1.20	16.0	13.0

#### 実施例 3

本実施例は、本発明の方法のエツチング速度が温度に依存することを例示するためのものである。

200H「カプトン」ポリイミドフィルムの試料を、1N KOHの80%エタノール/20%水の溶液で種々の温度で処理した。試料を溶液から引き出し、乾燥させ、厚さの損失を測定し、そ

してエツチング速度 $k$ を計算した。結果は次の如くであつた：

第 3 表

T℃	時間 (分)	厚さ (ミル)	$k$ (ミル/分)
30	30	.33	.022
40	10	.24	.075
50	3	.64	.120

#### 実施例 4

本実施例は、寸法の厚いポリイミドフィルムを、寸法の薄いポリイミドフィルムに到達するまで、本発明の組成物を用いてエツチングし得ることを例示するためのものである。

厚さ1.0ミルの $21.6 \times 14.0\text{cm}$  (8.5  $\times$  5.5インチ) のポリイミドフィルム (アエボン社の200H「カプトン」ポリイミドフィルム) を

80%エチルアルコール/20%水の1N KOH溶液の中に90分間置き、水洗して熱気槽中で100℃で30分および400℃で30分乾燥させた。生成したフィルムは0.25ミルの厚さで、優秀な寸法一様性および清澄さを示した。

#### 4 図面の簡単な説明

の第1図及び第2図

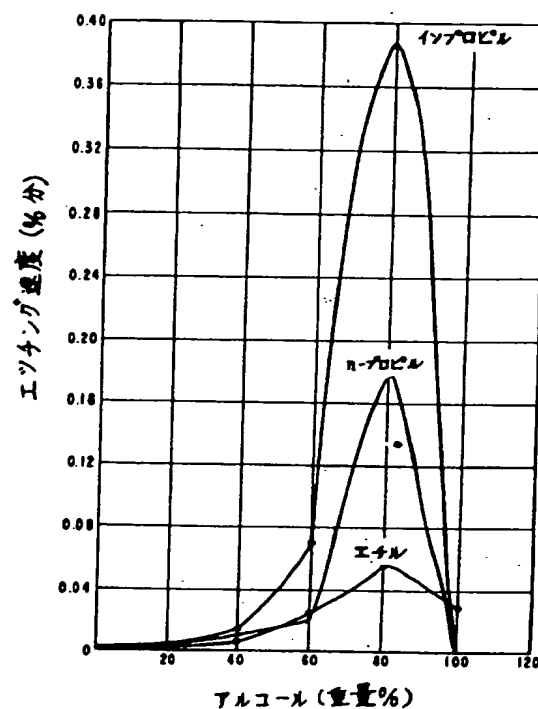
添付図面は、本発明の溶液のエツチング速度およびエツチング率の濃度依存性を示す概略の図面である。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平吉 外1名



### FIG.1



### FIG.2

